


ISOCYANATE COMPOUND AND SULFUR-CONTAINING URETHANE RESIN USING THE SAME AND LENS THEREFROM

Patent Number: JP4117353
Publication date: 1992-04-17
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP4117353
Application Number: JP19900234389 19900906
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C323/24; C08G18/77; G02B1/04
EC Classification:
Equivalents: JP2871039B2

Abstract

NEW MATERIAL: An isocyanate compound of formula I.

EXAMPLE: 1,4-Bis(isocyanatomethylthio)benzene.

USE: A starting material for sulfur-contg. urethane resin of high refractive index. From this resin, lens with high refractive index can be obtained.

PREPARATION: For example, a reaction is made between benzenedithiol and ethyl chloroacetate in the presence of a base into a diester of formula II, which is then reacted with hydrazine into a hydrazide of formula III. This hydrazide is then reacted with sodium nitrite in the presence of a hydrochloride into a diazide of formula IV, which is then heated to make a Curtius rearrangement, thus obtaining the objective isocyanate compound of the formula I. Another objective sulfur-contg. urethane resin can be obtained by reaction of the present isocyanate compound with at least one active hydrogen compound selected from polyols, polythiols and hydroxyl group-contg. mercapto compounds.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-117353

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)4月17日

C 07 C 323/24
C 08 G 18/77
G 02 B 1/04

NF J

8217-4H
7602-4J
7132-2K

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全8頁)

⑮ 発明の名称 イソシアナート化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズ

⑯ 特 願 平2-234389

⑰ 出 願 平2(1990)9月6日

⑱ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
⑱ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510
⑱ 発 明 者 小 林 誠 一 神奈川県鎌倉市長谷4-1-28
⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

イソシアナート化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズ

2. 特許請求の範囲

1) 式(1)



(1)

で表されるイソシアナート化合物。

2) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂。

3) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を $NCO/(SH+OH)$ (官能基) モル比が 0.5~3.0 となるように反応させて得られる

含硫ウレタン系樹脂。

4) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を加熱重合させることを特徴とする含硫ウレタン系樹脂の製造方法。

5) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を $NCO/(SH+OH)$ (官能基) モル比が 0.5~3.0 となるように加熱重合させることを特徴とする含硫ウレタン系樹脂の製造方法。

6) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂製レンズ。

7) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の

活性水素化合物を $\text{NCO}/(\text{SH}+\text{OH})$ (官能基) モル比が 0.5~3.0 となるように反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂製レンズ。

8) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を注型重合することを特徴とする含硫ウレタン系樹脂製レンズの製造方法。

9) 請求項1記載のイソシアナート化合物と、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物から選ばれた少なくとも1種の活性水素化合物を $\text{NCO}/(\text{SH}+\text{OH})$ (官能基) モル比が 0.5~3.0 となるように注型重合することを特徴とする含硫ウレタン系樹脂製レンズの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規なイソシアナート化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びその樹脂より成るレンズに関する。

的に肉厚になることが避けられない。このため、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

従来、高屈折率を与えるレンズ用樹脂として、イソシアナート化合物とジエチレングリコール等のヒドロキシ化合物との反応 (特開昭57-136601)、もしくは、テトラブロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応 (特開昭58-164615) やジフェニルスルフィド骨格を有するヒドロキシ化合物との反応 (特開昭60-194401) により得られるポリウレタン系樹脂等が知られている。

また、本出願人は高屈折率レンズ用樹脂として、イソシアナート化合物と硫黄原子を含有するヒドロキシ化合物との反応 (特開昭60-217229)、さらには、ポリチオール化合物との反応 (特開昭60-199016、特開昭62-267316、特開昭63-46213) により得られるポリウレタン系樹脂及びレンズを先に提案した。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、これらの公知の樹脂によるレン

本発明のイソシアナート化合物は、例えば架橋剤、エポキシ樹脂硬化剤、ウレタン樹脂原料、医薬原料として広範囲な用途を有する化合物である。

〔従来の技術〕

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能のため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビス (アリルカーボネート) (以下D.A.C.と称す) をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であることなどの種々の特徴を有している。

しかしながら屈折率が無機レンズ ($n_d = 1.52$) に比べ $n_d = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体

ズは、D.A.C. を用いたレンズよりも屈折率は向上するものの、まだ屈折率の点で不十分であったり、また屈折率を向上させるべく、分子内に多数のハロゲン原子或いは芳香環を有する化合物を用いている為に、耐候性が悪い、あるいは比重が大きいといった欠点を有している。

また、本発明者らが提案したプラスチックレンズにおいても、屈折率的にはまだ高度なものとは言えず、さらなる改良が望まれている。

〔課題を解決するための手段〕

このような状況に鑑み、本発明者らはさらに検討を加えた結果、本発明の新規なイソシアナート化合物を見出し、本発明に至った。

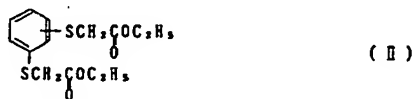
すなわち、本発明は、式 (1)



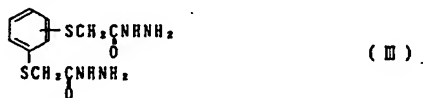
で表されるイソシアナート化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズに関するものである。

さらに言えば、本発明は、新規なイソシアナート化合物とそれを用いた高屈折率を有する含硫ウレタン系樹脂及びレンズと、それらの製造方法に関するものである。

本発明のイソシアナート化合物は、例えば、ベンゼンジチオールとクロル酢酸エチルを塩基の存在下反応させて式(II)



のジエステル体を得、それにヒドラジンを反応させて式(III)



のヒドラジドとした後、塩酸塩存在下で亜硝酸ナトリウムを反応させて式(IV)



ト、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ〔5,2,1,0^{2,4}〕デカソジメタノール、ビシクロ〔4,3,0〕ノナンジオール、ジシクロヘキサジオール、トリシクロ〔5,3,1,1〕ドデカンジオール、ビシクロ〔4,3,0〕ノナンジメタノール、トリシクロ〔5,3,1,1〕ドデカソジエタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ〔5,3,1,1〕ドデカノール、スピロ〔3,4〕オクタンジオール、ブチルシクロヘキサジオール、1,1'-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール、ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビスフェニルテトラオール、ピロガロール、(ヒドロキシナフチル)ピロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、

のジアジドを得、さらにそれを加熱してクルティウス転移反応を行い、式(1)のイソシアナート化合物とする。合成したイソシアナート化合物はそのまま使用してもよく、あるいは蒸留等の精製を行ってもよい。

本発明に用いられるポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ブタントリオール、1,2-メチルグルコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、ジグリセロール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレー

キシリレングリコール、ジ(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ジブromoネオペンチルグリコール、エポキシ樹脂等のポリオールの他にシュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、プロピオン酸、シクロヘキサカルボン酸、β-オキシシクロヘキサプロピオン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、3-ブロモプロピオン酸、2-ブロモグリコール酸、ジカルボキシシクロヘキサン、ピロメリット酸、ブタンテトラカルボン酸、ブromoフタル酸などの有機多塩基酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどアルキレンオキサイドとの付加反応生成物などが挙げられる。

また、ビスー〔4-〔ヒドロキシエトキシ〕フェニル〕スルフィド、ビスー〔4-〔2-ヒドロキシプロポキシ〕フェニル〕スルフィド、ビスー〔4-〔2,3-ジヒドロキシプロポキシ〕フェニル〕スルフィド、ビスー〔4-〔4-ヒドロキシシクロヘキシロキシ〕スルフィド、ビスー〔2-メチル-4-〔ヒドロキシエトキシ〕-6-ブチルフェニル〕スルフィドおよびこれらの化合物に水酸基当たり平均3分子以下のエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドが付加された化合物、ジ-〔2-ヒドロキシエチル〕スルフィド、1,2-ビス-〔2-ヒドロキシエチルメルカプト〕エタン、ビス〔2-ヒドロキシエチル〕ジスルフィド、1,4-ジチアソ-2,5-ジオール、ビス〔2,3-ジヒドロキシプロピル〕スルフィド、テトラキス〔4-ヒドロキシ-2-チアブチル〕メタン、ビス〔4-ヒドロキシフェニル〕スルホン（商品名ビスフェノールS）、テトラプロモビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールS、4,4'-チオビス〔6-tert-ブチル-3-メチル

フェノール）、1,3-ビス〔2-ヒドロキシエチルチオエチル〕-シクロヘキサン等の硫黄原子を含有するポリオールもまた使用することができる。

これらポリオールは、塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらは、それぞれ単独で用いることも、また2種類以上を混合して用いてもよい。

また、本発明に用いられるポリチオールとしては、例えば、メタンジチオール、1,2-エタンジチオール、1,1-プロパンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、2,2-プロパンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,2,3-プロパントリチオール、1,1-シクロヘキサンジチオール、1,2-シクロヘキサンジチオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジチオール、3,4-ジメチルブタン-1,2-ジチオール、2-メチルシクロヘキサン-2,3-ジチオール、ビスシクロ〔2,2,1〕ヘプタ-*exo-cis*-2,3-ジチオール、1,1-ビス〔メルカプトメチル〕シクロヘキサン、チオリソ酸ビス〔2-

メルカプトエチルエステル）、2,3-ジメルカプトコハク酸〔2-メルカプトエチルエステル〕、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール〔2-メルカプトアセテート〕、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール〔3-メルカプトプロピオネート〕、ジエチレングリコールビス〔2-メルカプトアセテート〕、ジエチレングリコールビス〔3-メルカプトプロピオネート〕、1,2-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,3-ジメルカプトプロピルメチルエーテル、2,2-ビス〔メルカプトメチル〕-1,3-プロパンジチオール、ビス〔2-メルカプトエチル〕エーテル、エチレングリコールビス〔2-メルカプトアセテート〕、エチレングリコールビス〔3-メルカプトプロピオネート〕、トリメチロールプロパンビス〔2-メルカプトアセテート〕、トリメチロールプロパンビス〔3-メルカプトプロピオネート〕、ペンタエリスリトールテトラキス〔2-メルカプトアセテート〕、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-メルカプトプロピオネート〕等の脂肪族ポリチオール、

1,2-ジメルカプトベンゼン、1,3-ジメルカプトベンゼン、1,4-ジメルカプトベンゼン、1,2-ビス〔メルカプトメチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔メルカプトメチル〕ベンゼン、1,4-ビス〔メルカプトメチル〕ベンゼン、1,2-ビス〔メルカプトエチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔メルカプト〕エチルベンゼン、1,4-ビス〔メルカプトエチル〕ベンゼン、1,2-ビス〔メルカプトメチレンオキシ〕ベンゼン、1,3-ビス〔メルカプトメチレンオキシ〕ベンゼン、1,4-ビス〔メルカプトメチレンオキシ〕ベンゼン、1,2-ビス〔メルカプトエチレンオキシ〕ベンゼン、1,3-ビス〔メルカプトエチレンオキシ〕ベンゼン、1,4-ビス〔メルカプトエチレンオキシ〕ベンゼン、1,2,3-トリメルカプトベンゼン、1,2,4-トリメルカプトベンゼン、1,3,5-トリメルカプトベンゼン、1,2,3-トリス〔メルカプトメチル〕ベンゼン、1,2,4-トリス〔メルカプトメチル〕ベンゼン、1,3,5-トリス〔メルカプトメチル〕ベンゼン、1,2,3-トリス〔メルカプトエチル〕ベ

ンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,4,5-テトラメルカプトベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチル)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、

ミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-アミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-モルホリノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-シクロヘキシルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-フェノキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオベンゼンオキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-チオブチルオキシ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン等の複素環を含有したポリチオール、1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メ

1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、

1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチレンオキシ)ベンゼン、2,2'-ジメルカプトビフェニル、4,4'-ジメルカプトビフェニル、2,5-トルエンジチオール、3,4-トルエンジチオール、1,4-ナフタレンジチオール、1,5-ナフタレンジチオール、2,6-ナフタレンジチオール、2,7-ナフタレンジチオール、2,4-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、4,5-ジメチルベンゼン-1,3-ジチオール、9,10-アントラセンジメタンチオール、1,3-ジ(p-メトキシフェニル)プロパン-2,2-ジチオール、1,3-ジフェニルプロパン-2,2-ジチオール、フェニルメタン-1,1-ジチオール、2,4-ジ(p-メルカプトフェニル)ペンタン等の芳香族ポリチオール、2-メチルアミノ-4,6-ジチオール-sym-トリアジン、2-エチルア

ルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼンなど、及びこれらの核アルキル化物等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する芳香族ポリチオール、ビス(メルカプトメチル)スルフィド、ビス(メルカプトエチル)スルフィド、ビス(メルカプトプロピル)スルフィド、ビス(メルカプトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピルチオ)メタン、1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1,2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1,2-ビス(3-メルカプ

トプロビル) エタン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メルカプトプロビルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(3-メルカプトプロビルチオ)プロパン、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロビルチオメチル)メタン、ビス(2,3-ジメルカプトプロビル)スルフィド、2,5-ジメルカプト-1,4-ジチアン、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(メルカプトプロビル)ジスルフィド等、及びこれらのチオグリコール酸及びメルカプトプロピオン酸のエステル、ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィ

ドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシプロビルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロビルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、チオジグ

リコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4,4'-チオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4,4'-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオグリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロビルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロビルエステル)、ジチオグリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロビルエステル)、ジチオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロビルエステル)等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する脂肪族ポリチオール、3,4'-チオフェンジチオール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール等のメルカプト基以外に硫黄原子を含有する複素環化合物が挙げられる。

さらには、これらポリチオールの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらは、それぞれ単独で用いることも、また2種以上を混合して用いてもよい。

また、本発明に用いられるヒドロキシ基を有するメルカプト化合物としては、例えば2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、グルセリンジ(メルカプトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシクロヘキサン、2,4-ジメルカプトフェノール、2-メルカプトハイドロキノン、4-メルカプトフェノール、3,4-ジメルカプト-2-プロパノール、1,3-ジメルカプト-2-プロパノール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、1,2-ジメルカプト-1,3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルトリス(メルカプ

トエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトジフェニルスルホン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメチルトリス(メルカプトエチルチオメチル)メタン等が挙げられる。

さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を使用してもよい。

これらは、それぞれ単独で用いることも、また2種類以上を用いてもよい。

本発明のイソシアナート化合物と、これら活性水素化合物の使用割合は $\text{NCO}/(\text{SH}+\text{OH})$ (官能基)モル比が通常 0.5~3.0 の範囲内、好ましくは 0.5~1.5 の範囲内である。

本発明の樹脂は、チオカルバミン酸S-アルキルエステル系樹脂、又はウレタン系樹脂であり、イソシアナート基とメルカプト基によるチオカル

バミン酸S-アルキルエステル結合、又はイソシアナート基とヒドロキシ基によるウレタン結合を主体とするが、目的によっては、それ以外にアロハネート結合、ウレヤ結合、チオウレヤ結合、ビウレット結合等を含有しても勿論差支えない。

例えば、チオカルバミン酸S-アルキルエステル結合にイソシアナート基を反応させて、架橋密度を増大させることは、好ましい結果を与える場合が多い。この場合には、反応温度を少なくとも 100℃ 以上に高くし、イソシアナート成分を多く使用する。あるいはまた、アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ビウレット結合を利用することもできる。

このように、イソシアナート化合物と反応する活性水素化合物として、ポリオール、ポリチオール、ヒドロキシ基を有するメルカプト化合物以外のものを使用する場合には、特に着色の点に注意する必要がある。

また、必要に応じて公知の成形法におけると同様に内部離型剤、鎮延長剤、架橋剤、光安定剤、

紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加してもよい。

所望の反応速度に調整するため、ポリウレタンの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜に添加することもできる。

本発明のレンズは、通常、注型重合により得られる。具体的には、前記式(1)で表わされるイソシアナート化合物と活性水素化合物とを混合し、この混合液を必要に応じ適当な方法で脱泡を行った後、モールド中に注入し、加熱重合させる。この際、重合後の離型を容易にするため、モールドに公知の離型処理を施しても差支えない。

重合の温度、時間は使用するモノマーの組合せ及び添加剤の種類等により適宜きめられる。

このようにして得られる本発明の含硫ウレタン系樹脂は、極めて高屈折率であり、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子材料や、グレージング材料、塗料、接着剤の材料として好適である。

また、本発明の含硫ウレタン系樹脂を材料とするレンズは必要に応じ、反射防止、高硬度付与、

耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッション性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学処理を施すことができる。

(実施例)

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、得られたレンズの光学物性は、ブルフリッヒ屈折計を用い、20℃で測定した。

実施例1

1,4-ベンゼンジチオール 53.00 g、クロル酢酸エチル 95.90 g をエタノールに懸濁させ、50%苛性ソーダ水溶液 62.11 g を滴下した。析出した塩を吸引ろ過して除き、エタノールを減圧留置した後、残渣をトルエンと水で分液し、トルエン層を濃縮して 1,4-ビス(カルボエトキシメチルチオ)ベンゼン 103.60 g を得た。

次に 1,4-ビス(カルボエトキシメチルチオ)ベンゼン 103.60 g をメタノール 250 ml に溶解させ、抱水ヒドラジン 49.49 g を滴下した。その後、

5℃で3日間熟成し、生成した結晶を吸引ろ過してジヒドラジド 88.70 gを得た。

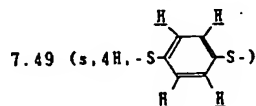
ジヒドラジド 30.00 gを36%塩酸 24.07 gと水 100 gに溶解し、亜硝酸ソーダ 15.90 gを水50 gに溶解させた溶液を5℃以下を保ちながら滴下した。滴下後、トルエン 100 mlを加え分液した。トルエン層を塩化カルシウムで脱水後加熱して、窒素ガスを発生させた。

その後、トルエンを減圧留去し、1,4-ビス(イソシアナートメチルチオ)ベンゼン 16.27 gを得た。

元素分析値	C	H	N	S
計算値(%)	47.61	3.20	11.10	25.41
測定値(%)	47.40	3.17	11.14	25.78

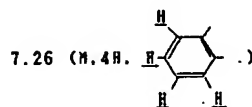
NMR (in CDCl_3)

δ 値 4.56 (s, 4H, $2 \times \text{SCH}_2\text{NCO}$)



NMR (in CDCl_3)

δ 値 4.55 (s, 4H, $2 \times \text{SCH}_2\text{NCO}$)



実施例 4

実施例 1 で合成した 1,4-ビス(イソシアナートメチルチオ)ベンゼン 25.2 g と 1,2-ビス((2-メルカプトエチル)チオ)-3-メルカプトプロパン 17.3 g を混合し均一液とした後、レンズモールド内に注入し、加熱重合した。

得られたレンズは、無色透明であり、光学物性は屈折率 1.71、アツベ数 26 であった。

実施例 5、6

実施例 4 と同様にしてレンズを作製した結果を第 1 表に示す。

実施例 2

原料として、1,3-ベンゼンジチオールを用い、

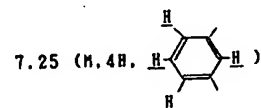
実施例 1 と同様にして合成を行った。

得られた化合物の分析データを示す。

元素分析値	C	H	N	S
計算値(%)	47.61	3.20	11.10	25.41
測定値(%)	47.35	3.41	11.25	25.00

NMR (in CDCl_3)

δ 値 4.54 (s, 4H, $2 \times \text{SCH}_2\text{NCO}$)



実施例 3

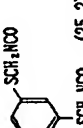
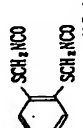
原料として 1,2-ベンゼンジチオールを用い、

実施例 1 と同様にして合成を行った。

得られた化合物の分析データを示す。

元素分析値	C	H	N	S
計算値(%)	47.61	3.20	11.10	25.41
測定値(%)	47.55	3.28	11.15	25.25

第 1 表

実施例	イソシアナート(部)	活性水素化合物(部)	外観
5	 (25.2)	1,2-ビス((2-メルカプトエチル)チオ)-3-メルカプトプロパン (17.3)	無色透明
6	 (25.2)	同上	↑